

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
15 février 2001 (15.02.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/11689 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: H01L 29/78

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/02099

(22) Date de dépôt international: 21 juillet 2000 (21.07.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:  
99/10116 4 août 1999 (04.08.1999) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): **X-ION**  
[FR/FR]; 17, rue Georges Bizet, F-75116 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): **BORSONI, Gilles** [FR/FR]; 25, rue des Genêts, F-91190 Gif sur Yvette (FR). **FROMENT, Michel** [FR/FR]; 5bis, sentier du Parc, F-91290 La Norville (FR). **KORWIN-PAWLOWSKI, Michael** [FR/FR]; 130, avenue de Versailles, F-75016 Paris (FR). **LAZZARI, Jean-Pierre** [FR/FR]; 45, chemin de Malanot, F-38700 Corenc (FR).

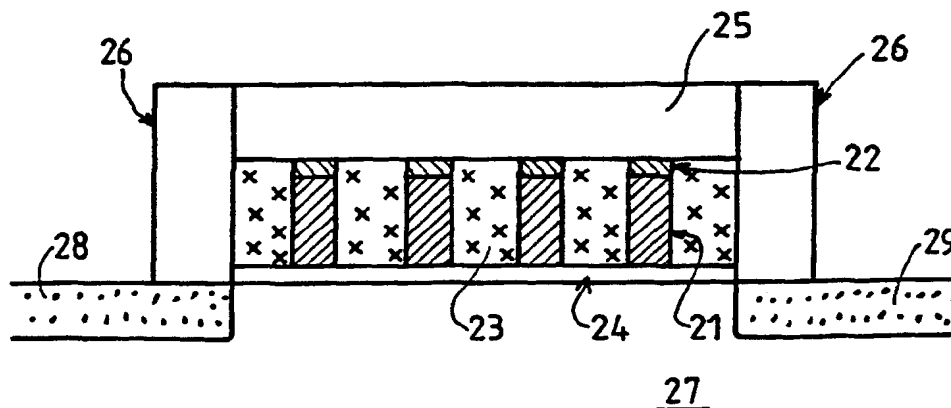
(74) Mandataires: **ORES, Irène** etc.; Cabinet Orès, 6, avenue de Messine, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: COMPONENT WITH MONOELECTRON ELEMENTS AND QUANTUM DEVICE, INDUSTRIAL METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND MULTI-CHAMBER REACTOR FOR CARRYING OUT SAID METHOD

(54) Titre: COMPOSANT A ELEMENTS MONO-ELECTRON ET DISPOSITIF QUANTIQUE, AINSI QUE PROCEDE INDUSTRIEL DE REALISATION ET REACTEUR MULTICHAMBRES DE MISE EN OEUVRE



(57) Abstract: The aim of the invention is to obtain quantum components and devices with micro-islands which are identical in terms of their dimensions, structure and density. The inventive component with monoelectron elements comprises a source (28) and a drain (29) which are configured in a semiconductor substrate (27). A tunnel oxide layer (24) is applied to said semiconductor substrate; opposite a gate (25) that is located between the source and the drain and at a distance therefrom. The monoelectron elements are micro-islands in the form of essentially cylindrical segments which are uniformly distributed in a dielectric material (23) located between the tunnel oxide (24) and the gate (25). Each micro-island comprises at least one thin layer of semiconductor material (21) capped with a thin layer of dielectric material (22) which is contact with the gate. The invention also relates to a method for producing components of this type and to a multi-chamber reactor for carrying out the method.

(57) Abrégé: La présente invention vise à obtenir des composants et dispositifs quantiques à micro-flots homogènes en dimension, en structure et en densité. Un composant à éléments mono-électron du type de l'invention comporte une source (28) et un drain (29) réalisés dans un substrat semi-conducteur

[Suite sur la page suivante]

WO 01/11689 A1



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée:**

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

(27), sur lequel est déposée une couche d'oxyde tunnel (24) au regard d'une grille (25) disposée à distance entre la source et le drain. Les éléments mono-électrons sont des micro-îlots en forme de plots sensiblement cylindriques répartis de manière uniforme dans un matériau diélectrique (23) disposé entre l'oxyde tunnel (24) et la grille (25), chaque micro-îlot comportant au moins une couche mince de matériau semi-conducteur (21) coiffée d'une couche mince de matériau diélectrique (22) en contact avec la grille. L'invention concerne également un procédé de réalisation de tels composants et un réacteur multichambres de mise en oeuvre.

**COMPOSANT À ÉLÉMENTS MONO-ÉLECTRON ET DISPOSITIF  
QUANTIQUE, AINSI QUE PROCÉDÉ INDUSTRIEL DE RÉALISATION  
ET RÉACTEUR MULTICHAMBRES DE MISE EN ŒUVRE**

5 L'invention concerne des composants à éléments mono-électrons et les dispositifs quantiques à micro-îlots conducteur formant de tels composants, ainsi qu'un procédé industriel de réalisation de tels composants et un réacteur multichambres pour sa mise en œuvre.

L'invention s'applique au domaine de la micro-électronique sur  
10 substrat de silicium, et plus particulièrement à la fabrication de composants élémentaires multifonctionnels, tels que les MOS (initiales de Métal-Oxyde-Semiconducteur) de différents types (C-MOS, MOS à effet de champ, MOS à jonction, etc.), pouvant servir par exemple de transistors dans les circuits logiques ou de points mémoires dans les mémoires à très haute densité  
15 d'intégration.

A titre d'exemple, tel qu'illustré à la figure 1, un transistor de type MOS se présente sous la forme d'un substrat de silicium 10 comportant deux zones, 11 et 12, fortement dopées  $n^+$ , la source et le drain, d'une épaisseur de l'ordre de 1 à 3  $\mu\text{m}$ . Entre ces électrodes polarisées, le courant  
20 circule dans une zone 13 du substrat, appelée canal, le transistor étant isolé des autres composants par des zones diélectriques 14, dites oxydes de champ. Le substrat est surmonté d'une grille 15 de régulation et de contrôle du courant.

La grille est déposée sur un oxyde 16, dit oxyde de grille, lui-même déposé sur le canal 13. L'oxyde de grille est constitué d'une couche  
25 d'oxyde de silicium ou de métaux réfractaires, par exemple titane ou tantale. L'oxyde de grille est réalisé classiquement par oxydation thermique du silicium.

Afin d'atteindre de plus hautes densités d'intégration des circuits, la miniaturisation impose une réduction de largeur de grille de tels  
30 composants.

Cependant, s'il est technologiquement possible de diminuer la largeur de grille jusqu'à atteindre des dimensions inférieures à 100 nm, il a été confirmé que la fonctionnalité de tels composants à grille réduite est sensiblement dégradée. En effet, pour une largeur de grille inférieure à une  
5 valeur critique, des électrons, appelés électrons « balistiques », traversent le canal selon une balistique non conventionnelle.

Afin de remédier à ce problème, une nouvelle génération de dispositifs élémentaires, appelés dispositifs quantiques ou mono-électron, est apparue. Un tel élément se compose d'un micro-îlot conducteur, de dimension  
10 de l'ordre de 1 à quelques nanomètres, entouré d'un matériau diélectrique. Cet îlot est en liaison avec le substrat semi-conducteur à travers une barrière formée par une couche d'oxyde, appelée oxyde tunnel, d'épaisseur de l'ordre du nanomètre ou moins.

Dans ces conditions, lorsqu'un champ électrique est induit  
15 dans l'îlot, un seul électron est introduit dans ce dernier. En effet, la mécanique quantique montre que, les dimensions relatives à l'îlot et à l'oxyde tunnel étant telles que définies, il n'est alors pas possible d'introduire plus d'un électron dans l'îlot du fait d'un blocage dit « blocage de Coulomb ».

Il est alors possible de réaliser une fonction transistor ou un  
20 point mémoire par passage réversible entre la présence et l'absence de la charge élémentaire :

- en maintenant le champ électrique à un seuil minimal, la charge induite par l'électron est conservée et détectée par un canal amplificateur ;
- 25 - en annulant le champ, la charge induite est réduite à zéro par passage de l'électron vers le substrat à travers l'oxyde tunnel.

Des recherches ont été entreprises afin de rendre viable les composants utilisant ce type de dispositif quantique : par exemple par formation d'un ensemble de grains de silicium polycristallin, disposés dans un  
30 oxyde tunnel s'étendant entre deux conducteurs formant la source et le drain, tel que décrit dans l'article de W. Chen et al, paru dans le journal Applied Physics Letter 66 (24), le 12 Juin 1996, ou d'un ensemble d'îlots noyés dans

un oxyde épais s'étendant entre une grille et un oxyde tunnel, comme présenté dans l'article de H.I.Hanafi, du journal IEEE, Transaction on Electron Devices, vol.43, n°9, 09, 1996.

Les composants obtenus présentent certes les qualités attendues, notamment en terme de rapidité et de consommation. Cependant, la reproductibilité des îlots ou grains réalisés n'est en aucun cas assurée car leurs caractéristiques physiques restent incontrôlables lors de leur formation. En effet, ces îlots sont obtenus par des procédés de dépôt sous vide, à partir de couches ultra minces, de tels procédés fournissant des micro-cristallites de taille et de densité aléatoire. Ainsi, il n'est pas assuré d'obtenir la charge ou l'absence de charge devant être induite dans ces structures avec un taux de fiabilité suffisant.

D'autres procédés ont été utilisés pour obtenir des micro-îlots contrôlables, par exemple des procédés par lithographie à très haute résolution, tel que celui divulgué dans l'article de T. Köster et al, paru dans European Microscopy and Analysis, 03, 1999, qui utilisent des faisceaux d'électrons. Cependant, ces procédés restent des procédés expérimentaux, non industrialisables en termes de rentabilité, de productivité et de coût, et qui ne peuvent être intégrés sous forme de spécifications industrielles.

La présente invention vise à pallier ces défauts, en particulier elle vise à obtenir des ensembles de micro-îlots homogènes en dimension, en structure et en densité par unité de surface, afin d'obtenir notamment un taux de fiabilité suffisant.

Pour atteindre ces buts, il est proposé des ensembles de micro-îlots régulièrement répartis, et formés d'au moins un matériau conducteur et d'un matériau diélectrique.

Plus précisément, l'invention a pour objet un composant à éléments mono-électron à micro-îlots conducteurs, comportant une source et un drain réalisés dans un substrat semi-conducteur, sur lequel est déposée une couche d'oxyde tunnel au regard d'une grille disposée à distance entre la source et le drain, et dans lequel les éléments mono-électrons sont des micro-îlots en forme de plots sensiblement cylindriques présentant des dimensions

principales inférieures à 30 nm et répartis de manière uniforme dans un matériau diélectrique disposé entre l'oxyde tunnel et la grille, chaque micro-îlot comportant au moins une couche mince de matériau semi-conducteur coiffée d'une couche mince de matériau diélectrique en contact avec la grille.

5                    On entend par dimensions principales la hauteur et le diamètre des micro-ilots, et par couche mince une couche d'épaisseur sensiblement constante inférieure à environ 10 nm.

                  Selon un mode de réalisation particulier, les micro-ilots comportent une couche de matériau conducteur, par exemple d'aluminium, de tungstène, de titane et/ou d'un autre métal réfractaire, couplée à une couche  
10 de semi-conducteur, par exemple du silicium amorphe ou polycristallin.

                  Selon des caractéristiques préférées, les dimensions principales des micro-ilots sont comprises entre 1 et 5 nm pour le diamètre et entre 5 et 20 nm pour la hauteur, et les couches minces entre 1 et 3 à 5 nm,  
15 l'oxyde tunnel et le matériau diélectrique sont constitués par de l'oxyde de silicium, et les micro-ilots formés de silicium amorphe ou polycristallin.

                  L'invention concerne également un procédé de réalisation de tels composants, comportant une étape de réalisation d'un oxyde tunnel d'épaisseur inférieure au nanomètre par oxydation superficielle d'un substrat  
20 de silicium, suivie des étapes successives suivantes :

                  - dépôt d'au moins une couche conductrice de silicium sur l'oxyde tunnel;

                  - projection d'ions sous vide, de faible énergie et de densité comprise entre  $10^8$  et  $10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>.s, à la surface de la couche de silicium,  
25 couplée à une oxydation des zones élémentaires créées par l'interaction entre les ions et ladite surface ;

                  - gravure ionique réactive et spécifique du silicium autour desdites zones élémentaires jusqu'à atteindre l'oxyde tunnel ; et

                  - dépôt d'une couche diélectrique entre les micro-ilots.

30                    Selon des modes de réalisation particuliers :

- le dépôt de la couche de silicium sur l'oxyde tunnel est suivi d'un recuit de type « flash », réalisé sous atmosphère d'hydrogène afin de ne pas appauvrir la proportion d'hydrogène dans la couche de silicium ;

- l'oxyde tunnel est réalisé par interaction du substrat avec des ions de faible énergie, couplée à une oxydation du substrat ;

- le dépôt de la couche de silicium est réalisé en phase vapeur de type LPCVD fortement dopé hydrogène, pour fournir une couche de silicium amorphe, ou bien par pulvérisation, de type « sputtering » sous atmosphère d'hydrogène, pour fournir une couche de silicium polycristallin sensiblement exempte de charges induites ;

- le dépôt de la couche de silicium est précédé par le dépôt d'une couche métallique directement sur l'oxyde tunnel, la couche de silicium polycristallin étant ensuite déposée sur la couche métallique comme précédemment ;

- l'interaction ionique est effectuée entre une couche de silicium hydrogéné, amorphe ou polycristallin, et des ions de gaz rare moyennement chargés, tels que  $\text{Ar}^{8+}$  à  $\text{Ar}^{12+}$ , émis par une source d'ions de type ECR, et l'oxydation est réalisée ensuite par émission et comblement à l'aide de gaz oxygène des liaisons hydrogène pendantes, ouvertes par l'interaction;

- l'interaction ionique est également oxydante et est effectuée entre une couche de silicium polycristallin et des ions oxydants, tels que  $\text{O}^+$ , ces ions étant également émis par une source d'ions de type ECR.

- la couche diélectrique est une couche de  $\text{SiO}_2$ , déposée par pulvérisation sous vide ou par LPCVD entre les micro-îlots, ce dépôt étant effectué après une phase d'oxydation douce du silicium réalisée par une interaction d'ions de faible énergie du type précédent, accompagnée d'un chauffage à une température inférieure à  $500^\circ\text{C}$ .

Un autre objet de l'invention est un réacteur multichambres couplées à un sas de transfert pour la mise en œuvre du procédé précédent. Ce réacteur comporte

- une chambre d'oxydation du substrat de silicium pour former l'oxyde tunnel et réaliser l'oxydation douce du silicium gravé,
- une chambre de dépôt de silicium à graver,
- une chambre des moyens de recuit « flash » sous vide,
- 5       - une chambre de génération d'ions à faible énergie équipée d'une source ECR et de moyens de contrôle de direction, densité et vitesse des ions,
- une chambre de gravure du silicium par RIE, et
- une chambre de dépôt d'une couche de SiO<sub>2</sub> par LPCVD ou
- 10   pulvérisation cathodique, ou tout autre moyen oxydant connu de l'homme de l'art.

\*       Selon des modes de réalisation particuliers, le silicium à graver est soit un silicium polycristallin soit un silicium amorphe hydrogéné ou polycristallin hydrogéné selon des méthodes connues. Dans le premier cas, la

15   source de la chambre de génération d'ions émet des ions oxydants, par exemple des ions O<sup>+</sup>. Dans le deuxième cas, cette source émet des ions de gaz rare, par exemple Ar<sup>8+</sup>, la chambre étant associée à une chambre supplémentaire d'oxydation du silicium par flux d'oxygène.

      Selon une forme de réalisation particulière, une chambre

20   supplémentaire d'oxydation douce du silicium par flux de gaz oxygène et chauffage modéré est prévue afin de reconstituer les zones élémentaires oxydées qui auraient pu être attaquées par les différentes phases de gravure.

      D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui suit, relative à un

25   exemple de réalisation non limitatif, en référence aux figures annexées qui représentent respectivement :

- la figure 1 (déjà décrite), une vue schématique en coupe d'un transistor MOS selon l'état de la technique ;
- la figure 2, une vue schématique en coupe d'un exemple de
- 30   composant à micro-îlots conforme à l'invention ;



- la figure 3, une vue schématique de dessus d'une couche de silicium recouverte de zones élémentaires oxydées créées par l'interaction ionique selon l'invention ; et

- la figure 4, une vue schématique en coupe de micro-îlots  
5 comportant une couche de silicium au cours de sa gravure par RIE.

Sur la vue en coupe de la figure 2, apparaît un exemple de structure d'un composant 20 à éléments mono-électron selon l'invention. Ces éléments sont des micro-îlots 21 formés de plots de silicium polycristallin sensiblement cylindriques, ayant environ 10 nm de hauteur et 3 nm de  
10 diamètre. Ces plots 21 sont surmontés d'une zone élémentaire oxydée 22 et sont enrobés dans une couche diélectrique 23 d'oxyde de silicium, disposée entre une couche mince d'oxyde tunnel 24 et une grille 25. L'ensemble de ces éléments est isolé d'autres composants par des oxydes de champ 26, et déposé sur un substrat de silicium 27 entre une source 28 et un drain 29.

15 Les micro-îlots sont uniformément répartis sur l'oxyde tunnel de sorte que, pour une largeur de grille de l'ordre de 100 nm, le nombre de micro-îlots par composant est d'environ une TRENTAINE.

Pour réaliser de tels composants, il convient d'abord de procéder à la formation de l'oxyde tunnel 24 sur le substrat de silicium 27. Cet  
20 oxyde tunnel, d'épaisseur inférieure au nanomètre, est obtenu par oxydation superficielle d'un substrat de silicium.

Dans l'exemple, cette oxydation est réalisée par interaction du substrat, préalablement hydrogéné selon les méthodes habituelles, avec des ions  $Ar^{8+}$  de faible énergie, émis par une source de type ECR. Les ions ouvrent  
25 les liaisons hydrogène, puis les liaisons pendantes sont comblées par oxydation à l'aide de gaz oxygène. Ce type d'oxydation est décrit ci-après de façon détaillée en référence à la phase relative à la formation des zones élémentaires d'oxyde uniformément réparties sur une couche de silicium polycristallin. D'autres procédés d'oxydation connus peuvent être utilisés pour  
30 former l'oxyde tunnel, tels que l'oxydation thermique.

Une couche de silicium polycristallin hydrogéné, d'épaisseur environ égale à 20 nm, est déposée sur l'oxyde tunnel. Le dépôt est réalisé par

tout moyen connu de l'homme de l'art, en particulier par pulvérisation sous vide ou par LPCVD. La couche est suffisamment épaisse pour présenter un caractère continu et homogène.

Le silicium polycristallin est préalablement hydrogéné par tout  
5 moyen connu, par exemple par plongée dans un bain d'acide fluorhydrique et d'ions ammonium. Il est également possible d'hydrogéner le silicium polycristallin lors de son dépôt en LPCVD ou par sputtering, par introduction de gaz hydrogène dans la chambre de dépôt.

Avant de procéder à la gravure de la couche de silicium, elle  
10 subit un recuit « flash » sous atmosphère d'hydrogène afin de conserver la proportion d'hydrogène incluse dans le silicium polycristallin, de réduire au minimum le taux de charges induites, et de faire grossir les grains. En effet, ce recuit permet d'augmenter la taille des grains de la couche et de diminuer les contraintes internes.

15 La couche de silicium hydrogénée est ensuite introduite dans une chambre d'oxydation interactive d'un réacteur à chambres multiples reliées par un sas. La chambre est conservée sous vide poussé, entre  $10^{-6}$  et  $10^{-11}$  mbar, par des moyens de pompage connus.

Cette chambre est équipée d'une source de faisceau d'ions  
20  $\text{Ar}^{8+}$ , connue de l'homme de l'art. Une source d'ions peut être une source à résonance cyclotronique électronique de type ECR (initiales de Electron Cyclotron Resonance en terminologie anglo-saxonne), les ions étant confinés dans un plasma chauffé par des ondes radiofréquence.

La source produit des ions à basse énergie cinétique, de  
25 quelques keV/q (q étant le nombre de charges par ion), généralement de 1 à 20 keV/q, 10 keV/q dans l'exemple de mise en œuvre. L'énergie cinétique d'extraction est réglée par l'application d'une tension d'extraction, qui est égale à 10 kV dans le cas présent.

Les paramètres de réglage de la source sont par ailleurs  
30 ajustés pour fournir le débit d'ions souhaité, égal à environ  $10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>.s dans l'exemple de réalisation. Les dimensions du faisceau d'ions extrait sont également réglées par les moyens appropriés, connus de l'homme de l'art,

pour définir, avec le débit, la densité du faisceau d'ions au niveau du substrat, c'est-à-dire le nombre d'ions par unité de surface et de temps.

Les ions extraits sont triés, suivant leur rapport masse/charge, par un aimant de tri associé à la source. Un « scanner » (analyseur en  
5 dénomination anglo-saxonne) à collection de charges contrôle la position du faisceau d'ions triés pour le diriger vers le substrat de silicium.

Les ions sont plus précisément sélectionnés par des moyens de sélection d'ions, constitués par un filtre de type passe-bande ou passe-haut à champ électrique, connu de l'homme de l'art, qui sélectionne les ions en  
10 fonction de leur énergie cinétique, les ions d'énergie égale à environ 10 keV/q étant sélectionnés dans cet exemple.

Un champ électrique de décélération ralentit les ions à l'approche de la surface de silicium jusqu'à atteindre une énergie cinétique proche de zéro. Ce champ électrique est produit au milieu d'un condensateur plan formé par une électrode et le substrat entre lesquels on applique une  
15 tension de décélération. Cette tension, réglée par un potentiomètre, est ajustée généralement entre 1 et 20 kV, 10 kV dans notre exemple, pour donner à chaque ion une énergie comprise entre quelques eV/q et 0.

Dans ces conditions, la majorité des interactions des ions avec  
20 le substrat a lieu à environ une dizaine d'Angströms au-dessus de la surface du substrat.

La densité des ions au niveau de la zone où ils interagissent avec la surface est contrôlée par le débit de la source d'ions et par les dimensions du faisceau dans cette zone. Le débit d'émission est réglé par les  
25 moyens appropriés, connus de l'homme de l'art, et le faisceau est focalisé au niveau de la zone d'interaction au moyen de lentilles électrostatiques unipolaires ou par l'utilisation de champs électriques ou magnétiques.

Les ions Argon approchant la surface de silicium polycristallin extraient les électrons des couches hydrogénées en surface, provoquant  
30 l'apparition de liaisons pendantes. Les ions Argon sont ensuite rétroréfléchis par répulsion électrostatique du fait de la création de charges électrostatiques positives en regard de ces ions lors de l'extraction des électrons.

L'oxydation se fait alors par transfert de la tranche supportant la couche de silicium dans une chambre à travers le sas, et introduction de gaz oxygène dans cette chambre sous vide. La pression partielle d'oxygène est comprise entre  $10^{-5}$  et  $10^{-9}$  mbar, égale à  $10^{-7}$  mbar dans l'exemple de réalisation. A chaque ouverture d'une liaison hydrogène, un comblement par de l'oxygène est réalisé dans ces conditions de pression.

La couche de  $\text{SiO}_2$  formée a une épaisseur de l'ordre de 3 à 5 nanomètres. Le contrôle et la durée de l'oxydation sont réglés par le choix de la charge des ions Argon, +8 à +12, la densité de ces ions, de préférence de  $10^{10}$  à  $10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>.s et la pression résiduelle.

Dans l'exemple de mise en œuvre le faisceau d'ions  $\text{Ar}^{+8}$  forme un courant d'intensité égale à 80  $\mu\text{A}$  avec une section de 1 cm<sup>2</sup> et la densité d'ions incidents s'élève à  $10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>.s. Après une durée de projection d'ions d'environ 1 seconde, la densité d'impacts et donc de zones élémentaires d'oxydes créées est d'environ  $10^{12}$  par cm<sup>2</sup>.

Dans ces conditions, l'oxydation se traduit par la formation de zones élémentaires correspondant aux points d'interaction de chaque ion Argon sans qu'il y ait superposition. Au contraire, comme illustré sur la vue de dessus de la figure 3, les zones élémentaires 30, sensiblement circulaires avec un diamètre environ égal à 1 à 2 nm, sont réparties uniformément à la surface de la couche de silicium 31. Le pourcentage de surface couverte par ces zones représente environ 1% de la surface totale.

Afin de former les éléments mono-électron, la couche de silicium polycristallin est gravée par attaque de cette couche à travers le masque constitué par les zones élémentaires oxydées.

L'attaque de la couche est réalisée par gravure ionique réactive, appelée RIE (initiales de Reactive Ion Etching, en dénomination anglo-saxonne) dans une autre chambre du réacteur après transfert de la couche à travers le sas. Cette gravure, bien connue de l'homme de l'art, permet d'avoir une sélectivité pouvant atteindre 100 entre le silicium et le  $\text{SiO}_2$ , c'est-à-dire que le silicium est gravé 100 fois plus vite que son oxyde.

La gravure du silicium est quasiment auto-stoppanne car elle s'arrête d'elle-même lorsqu'il n'y a plus de silicium entre les zones élémentaires, comme illustré par la figure 4. En effet, dans ce cas, les ions 40 de la gravure RIE viennent bombarder, selon la flèche F, l'oxyde tunnel 41 entre les plots 42 alors formés par disparition de la couche de silicium non masquée par les zones d'oxydes 30, et l'oxyde tunnel se grave cent fois plus lentement. Ainsi, par la gravure RIE dans les conditions décrites ci-dessus, la forme exacte des zones élémentaires est transférée dans la couche de silicium polycristallin.

10 Afin de reconstituer des zones de  $\text{SiO}_2$  géométriquement parfaite après la gravure RIE, il convient de transférer l'ensemble dans une chambre d'oxydation dite douce, cette chambre étant avantageusement celle de la formation de l'oxyde tunnel.

Cette oxydation reprend les conditions d'oxydation de type 15 interaction ionique à distance décrite ci-dessus, à l'aide d'ions  $\text{Ar}^{4+}$  à  $\text{Ar}^{8+}$ , mais combinée à un chauffage modéré, réalisé par tout moyen connu de l'homme de l'art, qui établit une température comprise entre 200 et 500°C dans la chambre, 300°C dans l'exemple de réalisation.

Après la gravure, le composant est conduit dans une chambre 20 de dépôt de couche de  $\text{SiO}_2$  entre les micro-îlots par transfert à travers le sas. Le dépôt est réalisé selon des méthodes connues, pulvérisation sous vide ou LPCVD, et permet d'enrober chaque plot d'une couche de diélectrique isolante pour constituer un dispositif quantique.

L'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation 25 décrits et représentés. Il est par exemple possible de déposer une ou plusieurs couche métalliques sur la mince couche d'oxyde tunnel avant de déposer une couche de silicium polycristallin ou amorphe. Lors de la gravure RIE, il convient de changer la nature du gaz réactif suivant la nature de la couche à graver afin d'obtenir un transfert rigoureux de la forme des zones élémentaires d'oxydes, 30 et donc de réaliser des micro-îlots réguliers.

### REVENDEICATIONS

1. Procédé de réalisation de composants à au moins un élément mono-électron, comportant une étape de réalisation d'un oxyde tunnel (24, 41) d'épaisseur inférieure au nanomètre par oxydation superficielle d'un substrat de silicium, suivie des étapes successives suivantes :
- dépôt d'au moins une couche conductrice de silicium (31) sur l'oxyde tunnel ;
  - projection d'ions sous vide, de faible énergie et de densité comprise entre  $10^8$  et  $10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>.s, à la surface de la couche de silicium (31), couplée à une oxydation des zones élémentaires (30) créées par l'interaction entre les ions et ladite surface ;
  - gravure ionique réactive et sélective du silicium autour desdites zones élémentaires (31) jusqu'à atteindre l'oxyde tunnel (41) ; et
  - dépôt d'une couche diélectrique entre les micro-îlots (42).
2. Procédé de réalisation selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxyde tunnel (41) est réalisé par interaction du substrat avec des ions de faible énergie, couplée à une oxydation du substrat.
3. Procédé de réalisation selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le dépôt d'au moins une couche conductrice de silicium sur l'oxyde tunnel est suivi d'un recuit de type « flash », réalisé sous atmosphère d'hydrogène.
4. Procédé de réalisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dépôt de la couche de silicium (31) est réalisé soit en phase vapeur de type LPCVD fortement dopée en hydrogène, pour fournir, soit par pulvérisation sous vide de type « sputtering », pour fournir respectivement une couche de silicium amorphe et une couche de silicium polycristallin sensiblement exempte de charges induites.
5. Procédé de réalisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le dépôt de la couche de silicium est précédé par le dépôt d'une couche métallique directement sur l'oxyde tunnel, la couche de silicium étant ensuite déposée sur la couche métallique.

6. Procédé de réalisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'interaction ionique est effectuée entre une couche de silicium hydrogéné, amorphe ou polycristallin, et des ions de gaz rare moyennement chargés émis par une source d'ions de type ECR, et l'oxydation est réalisée ensuite par émission et comblement à l'aide de gaz oxygène des liaisons hydrogène pendantes, ouvertes par l'interaction.

7. Procédé de réalisation selon la revendication 6, caractérisé en ce que les ions de gaz rare sont des ions  $\text{Ar}^{8+}$  à  $\text{Ar}^{12+}$ .

8. Procédé de réalisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'interaction ionique est également oxydante et est effectuée entre une couche de silicium polycristallin et des ions oxydants, ces ions étant également émis par une source d'ions de type ECR.

9. Procédé de réalisation selon la revendication 8, caractérisé en ce que les ions oxydants sont des ions  $\text{O}^+$ .

10. Procédé de réalisation selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche diélectrique est une couche de  $\text{SiO}_2$  déposée entre les micro-îlots (42) après une phase d'oxydation douce du silicium, réalisée par une interaction d'ions de faible énergie du type précédent accompagnée d'un chauffage à une température inférieure à  $500^\circ\text{C}$ .

11. Procédé de réalisation selon la revendication 1, dans lequel une oxydation douce des micro-îlots de silicium (42) est réalisée par flux de gaz oxygène et chauffage modéré afin de reconstituer les zones élémentaires oxydées (30).

12. Réacteur multichambres pour la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant :

- une chambre d'oxydation du substrat de silicium pour former l'oxyde tunnel et réaliser l'oxydation douce du silicium gravé,

- une chambre de dépôt de silicium,

- une chambre de recuit de type « flash » sous vide,

- une chambre d'interaction d'ions à faible énergie équipée d'une source ECR et de moyens de contrôle de direction, densité et vitesse des ions,

- une chambre de gravure du silicium par RIE, et

5

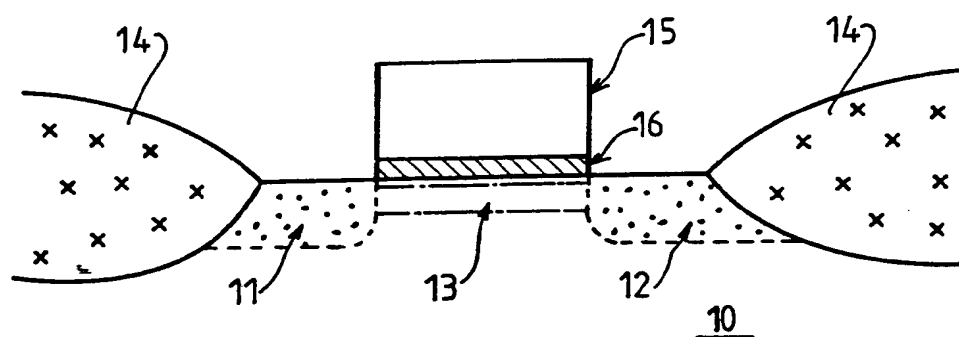
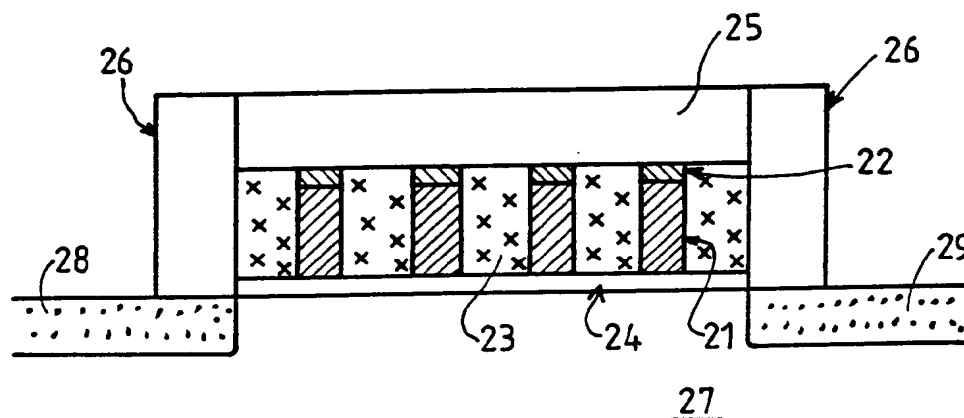
- une chambre de dépôt d'une couche de  $\text{SiO}_2$ .

13. Réacteur selon la revendication 11, dans lequel, le silicium à graver est soit un silicium polycristallin soit un silicium amorphe hydrogéné ou polycristallin hydrogéné, la source de la chambre d'interaction d'ions émet des ions oxydants ou, respectivement, des ions de gaz rare, la chambre étant associée à une chambre supplémentaire d'oxydation du silicium par flux d'oxygène.

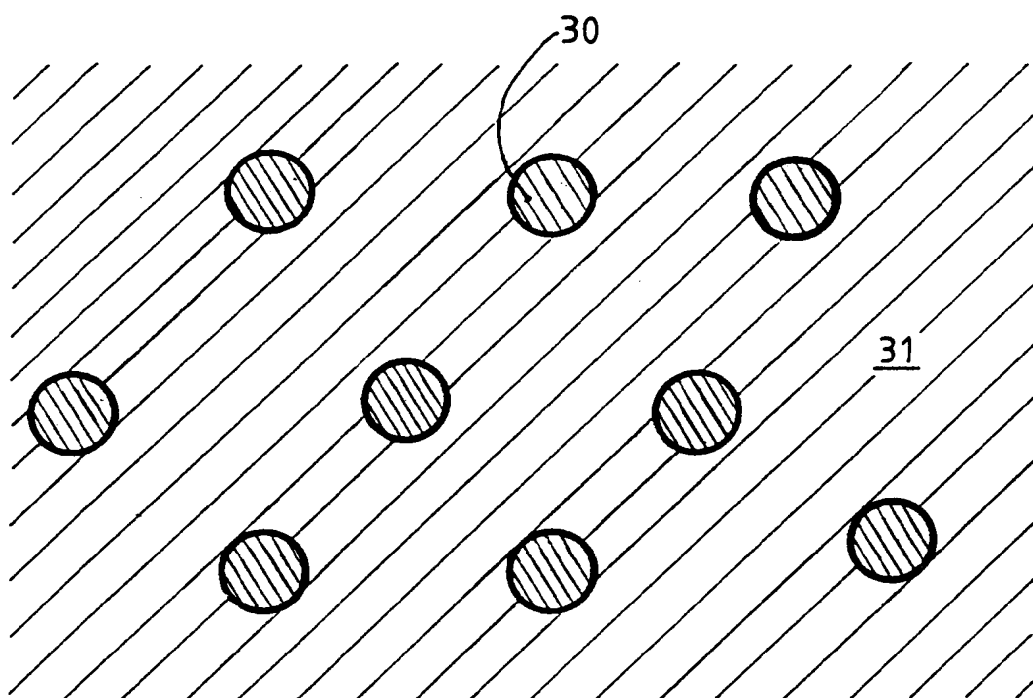
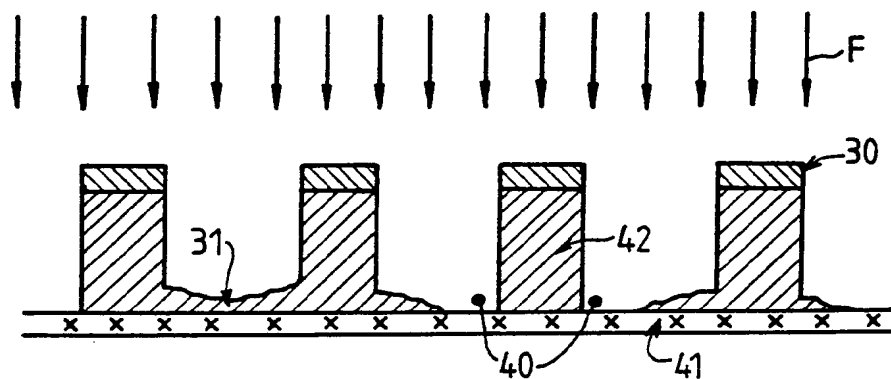
10



1 / 2

FIG. 1FIG. 2

2/2

FIG. 3FIG. 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 00/02099

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01L29/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

INSPEC, PAJ, WPI Data, IBM-TDB, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BRIAND J -P: "DES IONS AU-DESSUS DES SURFACES OU DE LA RECHERCHE FONDAMENTALE AUX APPLICATIONS" REE: REVUE GENERALE DE L'ELECTRICITE ET DE L'ELECTRONIQUE, REVUE GENERALE DE L'ELECTRICITE S.A, FR, no. 7, July 1999 (1999-07), pages 6-7, XP000906231 ISSN: 1265-6534 page 7, right-hand column ----	1
A	BRIAND J -P: "ABOVE AND BELOW SURFACE INTERACTIONS OF HIGHLY CHARGED IONS ON METALS, INSULATORS OR SEMICONDUCTORS" AIP CONFERENCE PROCEEDINGS, US, NEW YORK, NY, no. 392, 6 November 1996 (1996-11-06), pages 137-140, XP002055240 the whole document ----- -/-	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 December 2000

Date of mailing of the international search report

12/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Baillet, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/02099

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KOPRINAROV I N ET AL: "Critical energy densities for amorphization in Ar-ion implanted silicon at low energies" PHYSICS LETTERS A, 17 MARCH 1997, ELSEVIER, NETHERLANDS, vol. 227, no. 3-4, pages 241-244, XP000965453 ISSN: 0375-9601 the whole document ----	1
A	WO 97 48135 A (COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE) 18 December 1997 (1997-12-18) ----	
A	WO 99 05724 A (REGENTS OF THE UNIVERSITY OF MINNESOTA) 4 February 1999 (1999-02-04) ----	
A	EP 0 843 361 A (HITACHI EUROPE LIMITED) 20 May 1998 (1998-05-20) -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/02099

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9748135 A	18-12-1997	FR 2749977 A EP 0852814 A JP 11510967 T US 6091076 A	19-12-1997 15-07-1998 21-09-1999 18-07-2000
WO 9905724 A	04-02-1999	AU 3818997 A	16-02-1999
EP 843361 A	20-05-1998	EP 0843360 A AU 4360597 A CA 2220782 A US 5952692 A	20-05-1998 21-05-1998 15-05-1998 14-09-1999

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/02099

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7 H01L29/78		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 H01L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) INSPEC, PAJ, WPI Data, IBM-TDB, EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	BRIAND J -P: "DES IONS AU-DESSUS DES SURFACES OU DE LA RECHERCHE FONDAMENTALE AUX APPLICATIONS" REE: REVUE GENERALE DE L'ELECTRICITE ET DE L'ELECTRONIQUE, REVUE GENERALE DE L'ELECTRICITE S.A, FR, no. 7, juillet 1999 (1999-07), pages 6-7, XP000906231 ISSN: 1265-6534 page 7, colonne de droite ---	1
A	BRIAND J -P: "ABOVE AND BELOW SURFACE INTERACTIONS OF HIGHLY CHARGED IONS ON METALS, INSULATORS OR SEMICONDUCTORS" AIP CONFERENCE PROCEEDINGS, US, NEW YORK, NY, no. 392, 6 novembre 1996 (1996-11-06), pages 137-140, XP002055240 le document en entier --- -/--	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents         </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe         </div> </div>		
° Catégories spéciales de documents cités:		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 5 décembre 2000		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 12/12/2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Baillet, B

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar internationale No

PCT/FR 00/02099

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	KOPRINAROV I N ET AL: "Critical energy densities for amorphization in Ar-ion implanted silicon at low energies" PHYSICS LETTERS A, 17 MARCH 1997, ELSEVIER, NETHERLANDS, vol. 227, no. 3-4, pages 241-244, XP000965453 ISSN: 0375-9601 le document en entier ----	1
A	WO 97 48135 A (COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE) 18 décembre 1997 (1997-12-18) ----	
A	WO 99 05724 A (REGENTS OF THE UNIVERSITY OF MINNESOTA) 4 février 1999 (1999-02-04) ----	
A	EP 0 843 361 A (HITACHI EUROPE LIMITED) 20 mai 1998 (1998-05-20) -----	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 00/02099

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9748135 A	18-12-1997	FR 2749977 A EP 0852814 A JP 11510967 T US 6091076 A	19-12-1997 15-07-1998 21-09-1999 18-07-2000
WO 9905724 A	04-02-1999	AU 3818997 A	16-02-1999
EP 843361 A	20-05-1998	EP 0843360 A AU 4360597 A CA 2220782 A US 5952692 A	20-05-1998 21-05-1998 15-05-1998 14-09-1999